

文章编号 1004-924X(2005)03-0265-07

# ZnO 薄膜非线性光学特性的实验研究

刘成有<sup>1,2</sup>, 宁 丹<sup>1</sup>, B. P. Zhang<sup>2</sup>, Y. Segawa<sup>2</sup>

(1. 通化师范学院 物理系, 吉林 通化 134002; 2. Photodynamics Research Center, The Institute of Physical and Chemical Research, RIKEN, 519-1399 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-0845, Japan)

**摘要:**利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)技术在蓝宝石衬底上生长一层高质量的 ZnO 薄膜。为了考察沉积温度对样品的非线性特性的影响,在 200~500 °C 生长了一系列 ZnO 薄膜。用 X 射线衍射谱(XRD)及扫描电镜(SEM)对样品结构进行了评价。以 Nd:YAG 激光器输出的 1.06 μm 的激光为基频光,对 ZnO 薄膜样品的二阶及三阶非线性光学特性进行了实验研究。实验发现,对于 250 °C 沉积温度的样品有较强的非线性效应,实验测得的二阶非线性极化张量  $\chi_{zzz}^{(2)} = 9.2 \text{ pm/V}$ , 三阶有效非线性系数  $\chi^{(3)} = 5.28 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 。

**关键词:**二次谐波振荡;金属有机化学气相沉积;二阶极化率;三阶极化率;沉积温度

中图分类号:O484.41 文献标识码:A

## Nonlinear optical properties of ZnO films deposited by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) technique

LIU Cheng-you<sup>1,2</sup>, NING Dan<sup>1</sup>, B. P. ZHANG<sup>2</sup>, Y. SEGAWA<sup>2</sup>

(1. *Physics Department, Tonghua Normal College, Tonghua 134002, China* ;  
2. *Photodynamics Research Center, The Institute of Physical and Chemical Research, RIKEN, 519-1399 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-0845, Japan*)

**Abstract:** The nonlinear optical properties of ZnO thin films deposited by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) technique are investigated. ZnO films are deposited on sapphire substrates at 200~500 °C. XRD and SEM are used to investigate the crystalline quality. 1.06 μm wavelength beam output from a Nd:YAG laser is used as fundamental beam. The second-order and third-order susceptibility is studied. By comparing the second harmonic signal generated in a series of ZnO films with different growth temperatures, we conclude that a significant part of second harmonic (SH) signal is generated at the film deposited at appropriate temperature. The dependence of SH on the deposited temperatures is discussed. The second order susceptibility tensor  $\chi_{zzz}^{(2)} = 9.2 \text{ pm/V}$  and third-order sus-

ceptibility  $\chi^{(3)} = 5.28 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$  are deduced for a film deposited at 250 °C.

**Key words:** second harmonic generation; metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD); second order susceptibility; third order susceptibility; deposition temperature

## 1 引言

近年来,宽带半导体材料的研究倍受人们的关注,在光存储、光信息处理、集成光学、短波长激光二极管的开发及相关的研究领域,人们更是对半导体材料寄予厚望<sup>[1-2]</sup>,对 GaN, GaSe 等半导体材料的理论及应用研究已相当深入。从应用角度考虑,材料的非线性特性将与其应用价值息息相关,无论是作为存储介质、还是作为光学频率变换与调制器件,非线性特性都是材料极其重要的物理量。迄今为止,人们对无机晶体的研究已有相当长的历史,生长出了诸如 LiTaO<sub>3</sub>, KDP, LiNbO<sub>3</sub>, BBO 等一批光学性能优异并具有不同应用功能的光学晶体<sup>[3]</sup>。但无机晶体自身具有难于克服的缺点,第 1、无机晶体的生长需要昂贵的设备,难于获得高结晶性的大块晶体;第 2、每一种晶体都有一定的透射波长范围,紫外区吸收强烈,从而限制了应用范围;第 3、由于有限的非线性效应,在实际应用中很难应用于集成光学领域。所以开发新的光学材料,尤其是半导体光学材料的研究受到人们的广泛关注。

II-VI 族半导体材料具有相当优越的光学性能,首先它们存在着较大的禁带宽度,在室温下即可以采用不同的激发方式获得短波长范围的光辐射;其次他们具有大的非线性系数  $\chi^{(2)}$  及  $\chi^{(3)}$ ,适合于不同的应用要求;再者多种多样的生长方式可以用于生长出高质量的薄膜材料,以满足不同的需要。

在 II-VI 族半导体材料中,ZnO 的研究

尤其令人关注,室温时该材料禁带宽度为 3.37 eV (368 nm) 并具有较高的受激增益,与半导体材料 GaN 相比,具有更高激子结合能(60 meV),室温热能量 26 meV,这些特性使得 ZnO 在未来的光学领域具有良好的应用前景。然而,从实际应用角度来看无论是材料的生长还是光学性能的评价,仍有大量的工作有待于人们去做。

实验室中获得 ZnO 薄膜有多种方法,例如:分子束外延法(MBE)、金属有机化学气相沉积法(MOCVD)、脉冲激光沉积法(PLD)及溅射法(Sputtering)等。这些方法各有优、缺点<sup>[4-6]</sup>,其中 MOCVD 方法由于可应用于工业化生产并可方便地改变生长条件而受到人们重视。Park<sup>[4]</sup>等人报道了在蓝宝石衬底(0001)面上生长 ZnO 薄膜的实验,生长温度最低 250 °C。Gorla<sup>[7]</sup>等人报道了同样衬底(0112)面上生长 ZnO 薄膜的实验,生长温度范围 400~500 °C。实际影响 ZnO 薄膜质量的因素很多,诸如:充当载体的气压、流量等。

ZnO 薄膜的二阶非线性光学性能已有报道<sup>[8-10]</sup>,Wang<sup>[11]</sup>利用溅射方法获得的 ZnO 薄膜,实验得到二阶非线性极化张量  $\chi_{zzz}^{(2)} = 18 \text{ pm}/\text{V}$ 。H. Cao<sup>[8]</sup>等人报道了利用 PLD 方法获得 ZnO 薄膜,二阶非线性极化张量  $\chi_{zzz}^{(2)} = 13.4 \text{ pm}/\text{V}$ 。另有报道在 ZnO 吸收带附近二阶非线性增强的现象<sup>[12]</sup>。以上研究突出了膜厚与二阶非线性的关系,本文将报道生长温度对 ZnO 薄膜非线性光学性能的影响。

## 2 样品的生长与 SHG 实验

实验采用氧气及二甲基锌(DEZn)作

为生长源,氦气作为载体。蓝宝石衬底经有机溶液清洗后送入生长室内,室温下将氧气送入生长室内并保持 800 Pa 左右的压强及  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$  的流量,当衬底温度达到  $200\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  范围时,DEZn 导入生长室,氦气的流量  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。

不同温度下生长的 ZnO 薄膜样品的结晶特性由 X 射线衍射谱(XRD)来考察,结果如图 1 所示。由图 1 可以清楚地观察到样品具有十分优异的外延结晶性,对于衬底温度  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品,具有高、低温生长的二重性,即含有两种不同取向的结晶单元,二者相互旋转  $30^\circ$ 。

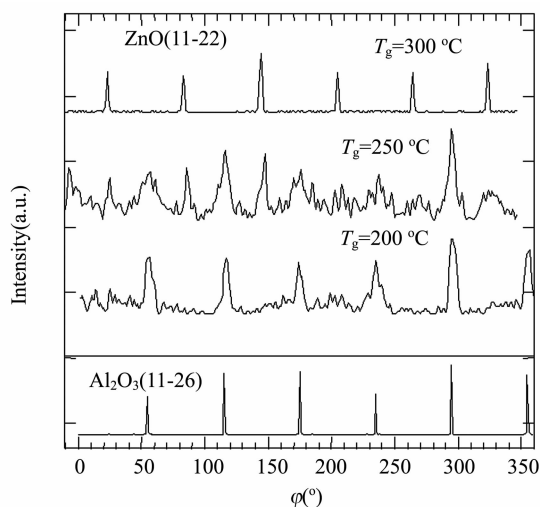
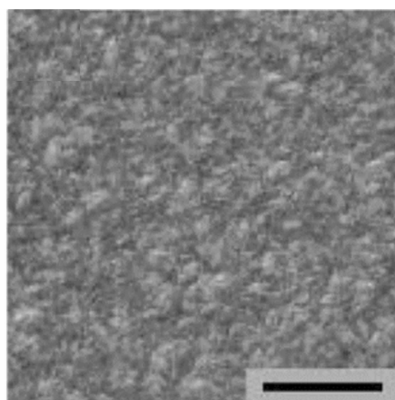


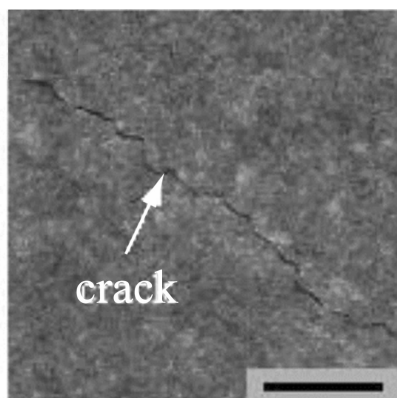
图 1 不同沉积温度条件下 ZnO 薄膜的 XRD 谱图( $\varphi$  扫描)

Fig. 1 XRD spectra ( $\varphi$  scanning) of ZnO films grown at different temperatures

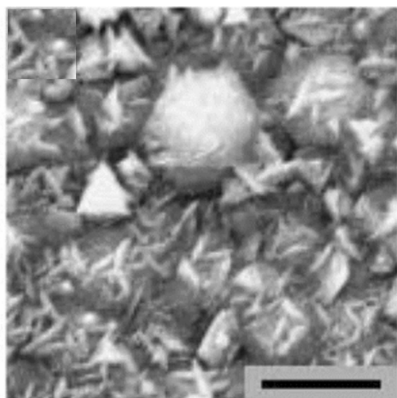
样品的表面特性由扫描电镜获得,结果如图 2 所示。注意到对于  $T_g \leq 250 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品,表面较为光滑,当温度  $T_g > 300 \text{ }^\circ\text{C}$  时,样品的结晶性较好,但表面出现起伏。由膜厚仪测的各种温度下所获得的 ZnO 薄膜厚度  $\approx 550 \text{ nm}$ 。



(a) 对应于沉积温度  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品  
(a) Deposition temperature is  $200 \text{ }^\circ\text{C}$



(b) 对应于沉积温度  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品  
(b) Deposition temperature is  $250 \text{ }^\circ\text{C}$



(c) 对应于沉积温度  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品  
(c) Deposition temperature is  $300 \text{ }^\circ\text{C}$

图 2 不同沉积温度下 ZnO 薄膜的 SEM 图像  
Fig. 2 Surface SEM images of the ZnO films deposited at different temperatures

为了研究样品的二阶非线性光学特性,采用了一般的透射方式对  $1.06 \mu\text{m}$  激光进行二次谐波测量。 $1.06 \mu\text{m}$  的基频光由一台锁模 Nd:YAG 激光器 (LOTIS T II) 提供。激光的脉冲宽度  $15 \text{ ns}$ , 重复频率  $50 \text{ Hz}$ , 最大输出能量  $220 \text{ mJ/pulse}$ 。一对偏振片与半波片结合的调节系统用来对  $1.06 \mu\text{m}$  的基频光进行偏振方向及能量的调整。为了提高激光器工作的稳定性,总是保持激光器处于较大的输出状态,实际作用于样品的光能量远小于激光器输出值。焦长  $300 \text{ mm}$  的石英透镜用于对基频光聚焦。高精度旋转调节架上的样品置于焦点外,实际作用于样品上的光斑直径  $\approx 3 \text{ mm}$ 。一系列不同目的的滤光片置于不同的位置,用于除去可能由透镜产生的二次谐波以及在样品后滤掉基频光。

由样品产生的二次谐波 ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) 经  $150 \text{ mm}$  的石英透镜聚焦后,进入单色仪色散后由 CCD 用于光谱测量,或者由光电倍增管 (Hamamatsu PMT, H5783-01) 与示波器 (Tektronix, TDS62013) 进行强度测量。

SHG 随基频光入射角的变化关系如图 3 所示。(a), (b), (c) 分别对应于不同沉积温度  $200^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  的实验结果。

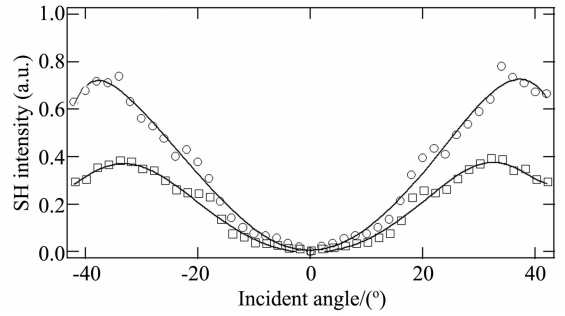
实验结果发现,相对于垂直偏振基频光 (S-polarized) 而言,水平偏振的基频光 (P-polarized) 给出较大的 SHG, 实验中保持入射基频光的功率密度  $0.5 \text{ GW/cm}^2$ , 当入射光的功率密度  $> 1.0 \text{ GW/cm}^2$  时,样品出现损伤。

实验发现,无论入射基频光的偏振方向如何,SHG 总是处于水平偏振状态。

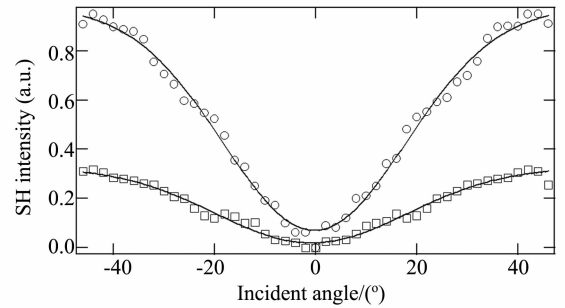
为了从理论上给出 ZnO 薄膜样品的二阶非线性极化率,利用公式<sup>[13]</sup>,

$$I_{2\omega}(\theta) = 512\pi^5 / cA\lambda^2 t_1^2 t_2^2 t_3^2 / n_{2\omega}^2 \cos^2 \theta_{2\omega} (I_\omega)^2 \times (L\chi_{\text{eff}}^{(2)})^2 \sin^2 \varphi / \varphi^2, \quad (1)$$

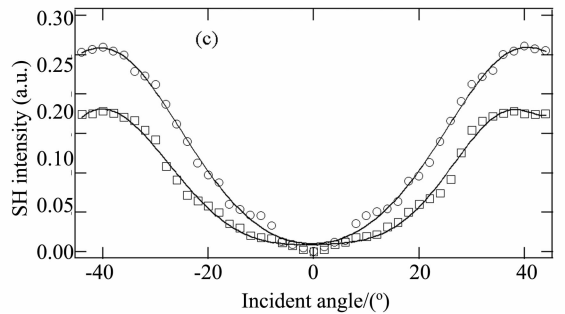
其中  $\theta$  为基频光的入射角,  $c$  为光速,  $I_\omega$ ,  $A$



(a) 对应于沉积温度  $200^\circ\text{C}$  的样品  
(a) Deposition temperature is  $200^\circ\text{C}$



(b) 对应于沉积温度  $250^\circ\text{C}$  的样品  
(b) Deposition temperature is  $250^\circ\text{C}$



(c) 对应于沉积温度  $300^\circ\text{C}$  的样品  
(c) Deposition temperature is  $300^\circ\text{C}$

图 3 不同沉积温度 ZnO 薄膜的二次谐波随基频光入射角的变化曲线

Fig. 3 Angular dependence of the SH intensity for the film deposited at different temperature

分别对应于基频光的强度和与样品的作用面积,  $L$  膜厚度,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  是基频光、二次谐波在各分界面的菲涅耳透射系数 (系统构成: 空气-ZnO 薄膜-衬底-空气)。

位相失配角

$$\varphi = 2\pi L/\lambda(n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}), \quad (2)$$

$n_{\omega}, n_{2\omega}$  是基频光与 SHG 的折射率,  $\theta_{\omega}, \theta_{2\omega}$  是折射角, 可由公式  $\sin \theta = n_{\omega} \sin \theta_{\omega} = n_{2\omega} \sin \theta_{2\omega}$  表示。

公式(1)中的  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  被称为有效非线性光学系数, 对不同的结晶对称性及不同的实验安排具有不同的形式。

ZnO 结晶的对称性可用 6 mm 点群来描述, 二阶非线性系数的张量特性与各向同性的单轴晶体类似, 当考虑克莱因曼(D. A. Kleinman)法则后, 张量矩阵元应有关系  $\chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{xzz}^{(2)} = \chi_{zyz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zxy}^{(2)}$ , 另一独立矩阵元  $\chi_{zzz}^{(2)}$ 。

对于入射的 s 偏振基频光

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi_{xxx}^{(2)} \sin \theta_{2\omega}, \quad (3)$$

对于 P 偏振基频光

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi_{xxx}^{(2)} (\cos \theta_{2\omega} \sin 2\theta_{\omega} + \sin \theta_{2\omega} \cos^2 \theta_{\omega}) + \chi_{zzz}^{(2)} \sin \theta_{2\omega} \sin^2 \theta_{\omega}, \quad (4)$$

为了得到样品的二阶极化率, 我们以石英样品作为参考材料, 所用石英晶体厚 1 mm, 晶轴 Y 方向与晶体表面垂直(Y-cut), 由于石英的二阶非线性极化率( $\chi_{xxx}^{(2)} = 0.8 \text{ pm/V}$ )已知, 所以在相同条件下由石英晶体的测定求出  $I_{\omega}^2/A$ , 将得到的值用于方程(1)在计算机上用最小二乘法模拟实验曲线。

根据上述方法, 实验得到对于沉积温度 200 °C 样品  $\chi_{xxx}^{(2)} = 2.24 \text{ pm/V}$ ,  $\chi_{zzz}^{(2)} = 7.2 \text{ pm/V}$ ; 对于沉积温度 250 °C 的样品  $\chi_{xxx}^{(2)} = 3.24 \text{ pm/V}$ ,  $\chi_{zzz}^{(2)} = 9.2 \text{ pm/V}$ ; 而对于高温  $T_g = 300 \text{ °C}$  沉积的样品  $\chi_{xxx}^{(2)} = 0.95 \text{ pm/V}$ ,  $\chi_{zzz}^{(2)} = 3.2 \text{ pm/V}$ 。不同温度下二阶极化率张量  $\chi_{zzz}^{(2)}$  的变化关系如图 4 所示。

对于沉积温度为 250 °C 的样品, 研究了它的三阶非线性效应, 对于 1.06  $\mu\text{m}$  的基频光, 观察到了较强的三次谐波辐射。图 5 表示实验得到的三次谐波的转换效率与基频光功率的关系曲线。由实验结果可知, 基频光的偏振方向对三次谐波的影响并不

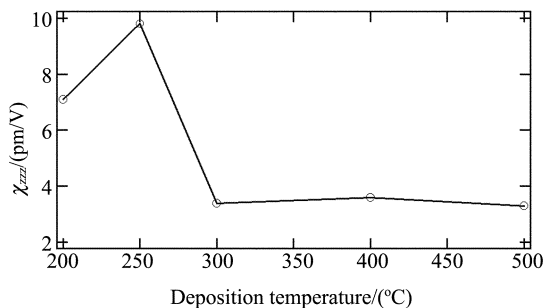


图 4 二阶极化张量  $\chi_{zzz}^{(2)}$  与沉积温度的关系

Fig. 4 Variation of susceptibility  $\chi_{zzz}^{(2)}$  with deposition temperature

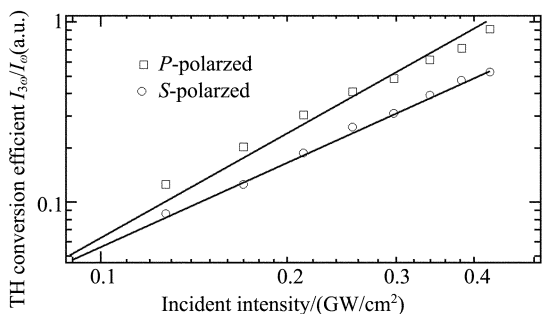


图 5 不同偏振状态下三次谐波转换效率  $I_{3\omega}/I_{\omega}$  随基频光强度  $I_{\omega}^2$  的变化

Fig. 5 Dependence of conversion efficient  $I_{3\omega}/I_{\omega}$  on  $I_{\omega}^2$  in different polarization of fundamental beam

十分显著, 对于 s 与 p 两种不同偏振方向的基频光, 所得到的三次谐波基本相同。

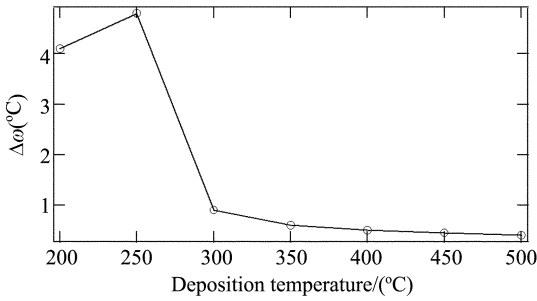
由三次非线性光学理论可以得到有效三阶非线性系数<sup>[14]</sup>

$$\chi^{(3)} = 3.77 \times 10^{-12} \text{ esu} \quad (5.28 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2), \text{ 这一值相对于体结晶氧化锌的值 } 1.2 \times 10^{-13} \text{ esu} \quad (1.68 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{V}^2) \text{ 几乎大一个数量级。}$$

由实验结果可知, 沉积温度直接影响着样品的非线性特性, 对于沉积温度 250 °C 的样品, 有较强的非线性光学效应, 原因可能来源于以下几个方面: 第 1、样品的结晶质量不高, 对称性有所下降。这一点从 XDR 所测得到的摇摆曲线最大值的半宽度(FWHM)随温度的变化关系可以

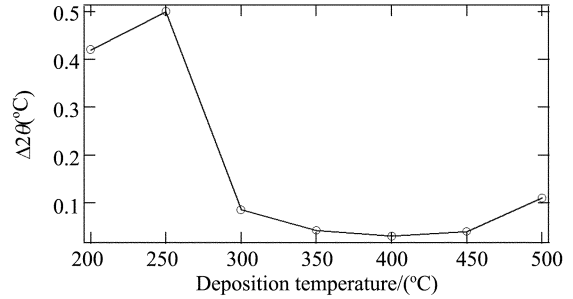
得到证实,见图 6 所示。第 2、此时的膜表面较为光滑,所以对基频光的散射较弱。第 3、由于此时的样品由结晶方向互为  $30^\circ$

的结晶单元构成,可能在 2 种单元结合部分将产生较大的非线性效应,关于这一点,还有待于进一步的实验研究。



(a)表示  $\omega$  扫描的实验结果

(a)  $\omega$  scan



(b)表示  $2\theta-\omega$  扫描的实验结果

(b)  $2\theta-\omega$  scan

图 6 XRD 测量不同沉积温度样品的摇摆曲线

Fig. 6 The results of XRD values of  $\omega$  and  $2\theta-\omega$  scans of the crystal plane of ZnO films as a function of growth temperature

### 3 结 论

利用 MOCVD 方法,对于不同的沉积温度,在蓝宝石衬底上生长了一层  $\sim 550$  nm 厚的 ZnO 薄膜,以  $1.06 \mu\text{m}$  的基频

光与样品相互作用,考察了 SHG 与沉积温度的关系,实验结果发现:当沉积温度  $250^\circ\text{C}$  时,样品的非线性效应最大,实际测得  $\chi_{zzz}^{(2)} = 9.2 \text{ pm/V}$ ,认为这一沉积温度样品的结构是导致非线性较强的主要原因。

### 参考文献:

- [1] FEJER M M. Nonlinear-optical frequency-conversion [J]. *Phys. Today.*, 1994, 47(5): 25-32.
- [2] CHO S, MA J Y, SWUN Y, *et al.* Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75: 2761-2763.
- [3] DOUMUKI T, TAMADA H, SAITOH M. Phase-matched second-harmonic generation in a  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{KTiOPO}_4$  waveguide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65: 2519-2521.
- [4] PARK W I, AN S J, YI G C, *et al.* Metalorganic vapor phase epitaxial growth of high-quality ZnO films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *J. Mater. Res.*, 2001, 16: 1358-1362.
- [5] ZHANG B P, BINH N T, WAKATSUKI K, *et al.* Low-temperature growth of ZnO epitaxial films by metal organic chemical vapor deposition [J]. *Appl. Phys.*, 2004, A78: 25-28.
- [6] ZHANG B P, WAKATSUKI K, BINH N T, *et al.* Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films.*, 2004, 449: 12-19.
- [7] GORLA C R, EMANETOGLU N W, LIANG S, *et al.* Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (012) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85: 2595-2602.
- [8] CAO H, WU J Y, ONG H C, *et al.* Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin

- films. [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73: 572-574.
- [9] LIU C Y, ZHANG B P, BINH N T, *et al.* Second harmonic generation in ZnO thin films fabricated by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Opt. Commun.*, 2004, 237:65-70.
- [10] LIU C Y, ZHANG B P, BINH N T, *et al.* Enhanced second-harmonic generation in  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O/Mg_{0.4}Zn_{0.6}O$  multilayers [J]. *Thin Solid Films.*, 2005, 478: 30-33.
- [11] WANG G, KIEHNE G T, WONG G K L, *et al.* Large second harmonic response in ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80: 401-403.
- [12] TANG Z K, WONG G K L, YU P, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70: 2230-2032.
- [13] MAKER P D, TERHUNE R W, NISENOFF M, *et al.* Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1962, 8: 21-22.
- [14] WANG X H, WEST D P, MCKEOWN N B, *et al.* Determining the cubic susceptibility (3) of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation [J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1998, B 7: 1895-1903.

**作者简介:**刘成有(1959—),男,通化师范学院物理系教授,现作为研究员,工作于日本理化学研究所光子物性研究室,主要从事光子晶体,II-IV族半导体材料纳米结构及光学性能评介等研究。几年来共发表论文40余篇。Email:cyliu20032003@yahoo.com.cn